



AUSLEGESCHRIFT

1257 149

Nummer: 1 257 149

Aktenzeichen: F 39908 IV d/12 p

Anmeldetag: 4. Juni 1963

Auslegungstag: 28. Dezember 1967

1

Es wurde gefunden, daß man 4-, 5- oder 8-Amino-1,9-pyrazolanthronen erhält, wenn man Anthrachinon-1-sulfonsäuren, die in der 4-, 5- oder 8-Stellung eine Nitrogruppe enthalten, oder ihre Alkalisalze bei Temperaturen zwischen ungefähr 70 und 120°C mit Hydrazinhydrat umsetzt.

Das Verfahren kann so ausgeführt werden, daß man die Nitroanthrachinon-sulfonsäuren bzw. ihre Alkalimetallsalze bei Raumtemperatur oder darunterliegenden Temperaturen in gegebenenfalls mit Wasser verdünntes Hydrazinhydrat einträgt und zweckmäßig ein schaumverhinderndes Mittel wie Octylalkohol zusetzt. Anschließend erhitzt man auf Temperaturen zwischen etwa 70°C und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise bis ungefähr 120°C, wobei die Anwendung von Druck nicht notwendig ist. Die Konzentration des Hydrazinhydrats kann in weiten Grenzen schwanken und z. B. 10 oder 100% betragen. Da jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Hydrazinhydrates abhängt, empfiehlt es sich, nicht allzu niedrige Konzentrationen zu verwenden. Die bei der Reaktion entstehenden Aminopyrazolanthrone fallen in schön kristallisierter Form an und können durch Abfiltrieren direkt in reiner Form isoliert werden. Das im Filtrat vorhandene Hydrazinhydrat läßt sich durch einfache Destillation wiedergewinnen. Natürlich kann auch das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Pyridin vorgenommen werden. Die Umsetzung läßt sich durch den Zusatz sulfitabfängender Mittel, vorzugsweise Bariumchlorid, günstig beeinflussen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren zugänglichen Aminopyrazolanthrone werden in einfacher, technisch vorteilhafter Weise erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert keine besonderen Lösungs- oder Verdünnungsmittel und keine Anwendung von Druck. Die erhaltenen Verfahrenserzeugnisse dienen als Farbstoffe oder Farbstoffzwischenprodukte.

Beispiel 1

Man trägt 30 Teile Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-1-sulfonsäure in ein Gemisch aus 100 Teilen 100%igem Hydrazinhydrat und 0,2 Teilen Octylalkohol ein, erhitzt etwa 1 Stunde zum Sieden, saugt das in schönen roten Prismen kristallisierte Produkt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser. Das in 70%iger Ausbeute erhaltene 5-Amino-1,9-pyrazolanthron ist sehr rein und zeigt einen Schmelzpunkt von 349 bis 350°C

Verfahren zur Herstellung von 4-, 5- oder 8-Amino-1,9-pyrazolanthronen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Rütger Neeff, Leverkusen

2

 $C_{14}H_9N_3O$ (235,2)

Berechnet ... N 17,85, O 6,82;

gefunden ... N 17,45, O 6,53;
17,63, 6,67.

Beispiel 2

30 Teile Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-1-sulfonsäure werden in 150 Teile 25%iges Hydrazinhydrat und 0,2 Teile Octylalkohol eingetragen und so lange zum Sieden erhitzt, bis die Umsetzung beendet ist. Man saugt das in roten Prismen kristallisierte 5-Amino-1,9-pyrazolanthron noch warm ab und wäscht mit heißem Wasser. Ausbeute: 65% der Theorie.

Beispiel 3

30 Teile Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-1-sulfonsäure werden in einem Gemisch aus 150 Teilen 90%igem Hydrazinhydrat, 18,5 Teilen kristallisiertem Bariumchlorid und 0,2 Teilen Octylalkohol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Man saugt die schöne rote Prismen enthaltende Schmelze kalt ab, wäscht mit Wasser und rührt das Produkt zuerst bei 60°C mit 300 Teilen 5%iger Salzsäure und dann bei 60°C mit 300 Teilen 2%iger Sodalösung aus. Man gewinnt in einer Ausbeute von 70 bis 80% reines 5-Amino-1,9-pyrazolanthron.

Beispiel 4

Man trägt 30 Teile 8-Nitro-anthrachinon-1-sulfonsäure in 100 Teile 80%iges Hydrazinhydrat und 0,2 Teile Octylalkohol ein und erhitzt etwa 10 Stunden zum Sieden. Das in orangefarbenen Nadeln kristallisierte Reaktionsprodukt wird heiß abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Man erhält in 55%iger

Ausbeute fast reines 8-Amino-1,9-pyrazolanthron, das sich ab 212°C zersetzt.

$C_{14}H_9N_3O$ (235,2)

Berechnet ... N 17,85, O 6,82;

gefunden ... N 17,21, O 6,43,
17,32, 6,23.

Beispiel 5

30 Teile eines Gemisches aus 8-Nitro- und 5-Nitro-
anthrachinon-1-sulfonsäure, das man in bekannter
Weise durch Nitrieren von Anthrachinon-1-sulfon-
säure erhält, wird in 150 Teile 100%iges Hydrazin-
hydrat und 0,2 Teile Octylalkohol eingetragen und so
lange zum Sieden erhitzt, bis alles Ausgangsmaterial
umgesetzt ist. Man saugt darauf die rote Prismen und
orangefarbene Nadeln enthaltende Schmelze heiß ab
und wäscht mit heißem Wasser. Man gewinnt so ein

Gemisch aus 5-Amino- und 8-Amino-1,9-pyrazolanthron in einer Ausbeute von 60% der Theorie.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 4-, 5- oder 8-Amino-1,9-pyrazolanthronen, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthrachinon-1-sulfonsäuren, die in der 4-, 5- oder 8-Stellung eine Nitrogruppe enthalten, oder ihre Alkalisalze bei Temperaturen zwischen ungefähr 70 und 120°C mit Hydrazinhydrat umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Bariumchlorid durchführt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Französische Patentschrift Nr. 817 422;
schweizerische Patentschrift Nr. 191 142.